

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①1 N° de publication :

2 776 649

(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national :

99 03798

⑤1 Int Cl<sup>6</sup> : C 01 G 45/02, C 01 D 15/02, H 01 M 4/50

⑫

# DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 26.03.99.

③0 Priorité : 26.03.98 JP 07942098.

④3 Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 01.10.99 Bulletin 99/39.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Ce dernier n'a pas été  
établi à la date de publication de la demande.*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : MURATA MANUFACTURING CO LTD  
— JP.

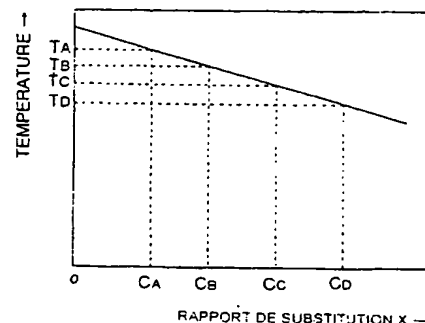
⑦2 Inventeur(s) : HATTORI KOJI et YAMASHITA YASU-  
HISA.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : CABINET BEAU DE LOMENIE.

⑤4 PROCÉDE DE PRODUCTION D'UN OXYDE COMPLEXE DE LITHIUM ET DE MANGANESE DE TYPE  
SPINELLE ET OXYDE COMPLEXE AINSI OBTENU.

⑤7 L'invention concerne un procédé de production d'un  
oxyde complexe de lithium et de manganèse de type spinel-  
le caractérisé en ce qu'il comprend les étapes de synthèse  
d'un oxyde complexe de lithium et de manganèse de type  
spinel représenté par la formule générale  $\text{Li}(\text{Mn}_{2-x}\text{Li}_x)\text{O}_4$   
par pyrolyse à pulvérisation et de soumission de l'oxyde ain-  
si synthétisé à un traitement thermique à une température  
 $T^\circ\text{C}$  où  $T < 865 - 2027x$  et le rapport de substitution  $x$  est tel  
que  $0 < x \leq 0,08$ , ainsi que l'oxyde complexe de lithium et de  
manganèse de type spinelle obtenu par ce procédé.



FR 2 776 649 - A1



La présente invention concerne un procédé de production d'un oxyde complexe de lithium et de manganèse de type spinelle utilisé pour former la matière active cathodique d'un générateur secondaire (accumulateur rechargeable) au lithium, ainsi que l'oxyde complexe obtenu par ce procédé.

5 On énumère ci-dessous différents procédés qui ont été proposés pour produire un oxyde complexe de lithium et de manganèse de type spinelle utilisé pour former la matière active cathodique d'un générateur secondaire au lithium.

(a) Un procédé à l'état solide dans lequel des poudres de carbonate de lithium et de dioxyde de manganèse sont mélangées et frittées à une température  
10 d'environ 800°C.

(b) Un procédé par imprégnation et fusion dans lequel du dioxyde de manganèse poreux est imprégné de nitrate de lithium ou d'hydroxyde de lithium ayant un bas point de fusion.

(c) Un procédé de pyrolyse à pulvérisation dans lequel du nitrate de lithium et du nitrate de manganèse dissous dans l'eau sont pulvérisés et  
15 décomposés thermiquement.

(d) Un procédé dans lequel une solution du nitrate de lithium et de nitrate de manganèse dans l'eau est soumise à une pyrolyse à pulvérisation suivie par un traitement thermique supplémentaire.

20 Toutefois, les procédés énumérés ci-dessus présentent un certain nombre d'inconvénients.

En effet, dans le procédé (a), une température de frittage relativement élevée est nécessaire à cause des carbonates et des oxydes utilisés comme matières premières. Ainsi, des spinelles défectueux tels qu'un spinelle à excès d'oxygène sont  
25 susceptibles de se former.

Comme il est impossible de mélanger uniformément les poudres respectives au niveau moléculaire, il se forme parfois de manière gênante les composés  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  et  $\text{LiMnO}_2$  en plus du composé  $\text{LiMnO}_2\text{O}_4$  souhaité. Plusieurs frittages répétés pendant une longue durée avec ajustement de la concentration  
30 d'oxygène sont nécessaires pour empêcher de telles réactions secondaires.

Bien que le procédé (b) permette d'améliorer la distribution uniforme de Li et Mn par rapport au procédé (a), ce procédé exige l'utilisation de manganèse poreux comme matière première. Toutefois, un traitement de broyage est nécessaire pour obtenir ce manganèse poreux, ce qui nécessite l'installation d'une  
35 machine de broyage spéciale pour réaliser ce traitement de broyage. De plus, les impuretés provenant de l'agent de broyage ou du frottement au niveau de la paroi

interne de la machine se mélangent avec la matière première de sorte que la qualité de l'oxyde complexe obtenu comme matière active cathodique est dégradée ; en outre, l'installation d'une machine de broyage spéciale augmente les coûts de production.

La cristallinité de l'oxyde mixte obtenu devient médiocre quand l'oxyde n'a pas été soumis à un frittage de longue durée à basse température pour supprimer l'évaporation du lithium à bas point de fusion. De ce fait, la structure cristalline est détériorée pendant les cycles répétés de charge et de décharge du générateur secondaire quand cet oxyde complexe est utilisé comme matière active d'un générateur secondaire, ce qui provoque une diminution de la capacité du générateur secondaire.

Il est possible d'augmenter nettement l'uniformité de l'oxyde complexe de lithium et de manganèse de type spinelle dans le procédé (c) par rapport au procédé (b), car les éléments constituant l'oxyde complexe de lithium et de manganèse de type spinelle peuvent être mélangés uniformément au niveau ionique. L'élimination de l'étape de broyage de la matière première est avantageuse car elle permet d'éviter l'introduction d'impuretés provenant de l'étape de broyage.

Toutefois, comme différentes opérations de déshydratation, de séchage et de décomposition thermique sont réalisées pendant une durée aussi courte que quelques secondes dans ce procédé de pyrolyse à pulvérisation, l'hystérésis thermique est relativement courte par rapport aux traitements de cuisson conventionnels de sorte que la cristallinité de l'oxyde complexe synthétisé tend à être médiocre. Ainsi, la structure cristalline est détériorée, ce qui abaisse la capacité du générateur secondaire pendant les cycles de charge et de décharge répétés du générateur quand cet oxyde complexe est utilisé comme matière active.

De plus, comme l'aire spécifique de l'oxyde complexe synthétisé peut atteindre plusieurs dizaines de mètres carrés par gramme, la solution d'électrolyte qui est en contact avec cet oxyde complexe est décomposée de sorte que les caractéristiques du cycle de charge et de décharge et de conservation du générateur secondaire sont extrêmement détériorées.

Le procédé (d) a été proposé pour résoudre les problèmes précédents et permet d'obtenir des caractéristiques supérieures aux procédés conventionnels.

Toutefois, on a observé d'autres phénomènes quand on a soumis la matière active constituée par l'oxyde complexe de lithium et de manganèse de type spinelle obtenu par le procédé de pyrolyse à pulvérisation à un traitement thermique (recuit) à une température de 800°C ou plus pour améliorer sa

cristallinité, sa taille de particule et son aire spécifique. En effet, les caractéristiques de charge et de décharge de la matière active sont nettement améliorées et peu détériorées au cours d'un test de cycles de charge et de décharge de longue durée mais, bien qu'il n'y ait pas de changement remarquable des caractéristiques au cours  
5 des 100 premiers cycles, la capacité diminue progressivement quand on augmente le nombre de cycles de charge et de décharge.

Pour remédier aux inconvénients évoqués ci-dessus, la présente invention a pour but de proposer un procédé de production d'un oxyde complexe de lithium et de manganèse de type spinelle capable de donner d'excellentes caractéristiques des cycles de charge et de décharge pendant une longue durée quand il  
10 est utilisé comme matière active d'un générateur secondaire au lithium.

Ainsi, la présente invention concerne un procédé de production d'un oxyde complexe de lithium et de manganèse de type spinelle qui comprend les étapes de synthèse d'un oxyde complexe de lithium et de manganèse de type  
15 spinelle représenté par la formule générale  $\text{Li}(\text{Mn}_{2-x}\text{Li}_x)\text{O}_4$  (où  $x$  est défini par la relation  $0 < x \leq 0,08$ ) par un procédé de pyrolyse à pulvérisation, et de soumission de l'oxyde à un traitement thermique à une température  $T^\circ\text{C}$  (définie par la relation  $T < 865 - 2027x$ , où  $x$  correspond à celui de la formule générale  $\text{Li}(\text{Mn}_{2-x}\text{Li}_x)\text{O}_4$ ).

Dans ce procédé, il est préférable d'utiliser l'oxyde complexe de lithium et de magnésium de type spinelle représenté par la formule générale  $\text{Li}(\text{Mn}_{2-x}\text{Li}_x)\text{O}_4$   
20 ( $0 < x \leq 0,05$ ), et il est préférable encore que  $x$  soit tel que  $0 < x \leq 0,02$ .

Grâce à ce procédé, il est possible d'obtenir un oxyde complexe de lithium et de manganèse de type spinelle uniforme et fin ayant de bonnes caractéristiques des cycles. La limitation du rapport de substitution de Mn par Li dans un  
25 domaine spécifique permet d'obtenir une grande capacité initiale et un oxyde complexe de lithium et de manganèse de type spinelle conférant au générateur secondaire au lithium d'excellentes caractéristiques des cycles de charge et de décharge pendant plus de 500 cycles.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront mieux  
30 à la lecture de la description suivante et des dessins annexés, donnés uniquement à titre d'exemple, et dans lesquels :

la figure 1 représente un exemple typique de diagramme de thermogravimétrie obtenu par une mesure de thermogravimétrie-analyse thermique différentielle (TG-ATD) sur  $\text{Li}(\text{Mn}_{2-x}\text{Li}_x)\text{O}_4$  ;  
35

la figure 2 représente une coupe transversale montrant un exemple de générateur secondaire au lithium ;

la figure 3 représente un exemple de diagramme de thermogravimétrie de compositions ayant différents rapports de substitution ; et

la figure 4 représente un exemple de graphique indiquant la relation entre des compositions ayant différents rapports de substitution et la température de dissociation de l'oxygène.

On a étudié un oxyde complexe de lithium et de manganèse de type spinelle ayant des caractéristiques notablement améliorées et un oxyde complexe de lithium et de manganèse de type spinelle dont les caractéristiques n'ont pas été améliorées si nettement, au moyen de différents procédés analytiques, et on a observé qu'il se produisait une grande perte de masse dans l'oxyde complexe de lithium et de manganèse de type spinelle dont les caractéristiques n'avaient pas été améliorées de manière si marquée, du fait de la dissociation de l'oxygène sous l'effet d'un traitement thermique à une température d'environ 800°C.

Au sujet de ce phénomène, on a constaté que les températures respectives auxquelles il se produit une grande perte de masse du fait de la dissociation de l'oxygène d'avec l'oxyde complexe de lithium et de manganèse de type spinelle (température de dissociation de l'oxygène) varient en fonction de la composition de l'oxyde complexe de lithium et de manganèse du type spinelle et on a établi une relation entre le rapport de composition de Li/Mn pour lequel les caractéristiques sont notablement améliorées, la température de dissociation de l'oxygène et la température de traitement thermique, ce qui a conduit au procédé selon la présente invention.

Dans ce procédé, il est possible d'empêcher la dissociation de l'oxygène en traitant thermiquement l'oxyde complexe de lithium et de manganèse de type spinelle de formule générale  $\text{Li}(\text{Mn}_{2-x}\text{Li}_x)\text{O}_4$  par le procédé de pyrolyse à pulvérisation selon la présente invention. Le procédé empêche donc la synthèse du composé  $\text{Li}(\text{Mn}_{2-x}\text{Li}_x)\text{O}_{4-z}$  déficient en oxygène, ce qui permet d'obtenir un oxyde complexe de lithium et de manganèse de type spinelle ayant d'excellentes caractéristiques des cycles de charge et de décharge.

On peut améliorer encore ces caractéristiques en limitant la variation de  $x$  au domaine  $0 < x \leq 0,05$  ou mieux au domaine  $0 < x \leq 0,02$ .

On va maintenant décrire des modes de réalisation préférés du procédé selon la présente invention.

On a préparé du nitrate de lithium et du formiate de manganèse comme matières premières pour former des oxydes complexes de lithium et de manganèse de type spinelle. On a pesé avec précision le nitrate de lithium et le formiate de

manganèse et on les a placés dans un récipient pour obtenir les oxydes complexes de lithium et de manganèse de type spinelle de formule  $\text{Li}(\text{Mn}_{2-x}\text{Li}_x)\text{O}_4$  représentés dans le tableau 1 suivant. Après avoir ajouté 1 000 ml d'eau pour préparer des solutions, on a ajusté les concentrations des solutions à 0,5 mol/l en  $\text{Li}(\text{Mn}_{2-x}\text{Li}_x)\text{O}_4$  (avec  $0,005 \leq x \leq 0,100$ ).

On a pulvérisé ces solutions dans un four de décomposition thermique réglé à 750°C au moyen d'une buse à un débit de pulvérisation de 1 200 ml/h pour la décomposition thermique, et on a ainsi obtenu différentes poudres d'oxydes complexes de lithium et de manganèse de type spinelle.

Puis on a placé ces poudres dans un récipient en alumine et on a soumis chaque poudre à un traitement thermique (recuit) à une température prédéterminée de 700 à 850°C pendant 2 h, pour obtenir les échantillons 1 à 24 d'oxydes complexes de lithium et de manganèse de type spinelle ayant les compositions indiquées dans le tableau 1 ci-dessous.

Echantillon n°	$\text{Li}(\text{Mn}_{2-x}\text{Li}_x)\text{O}_4$	Température de traitement thermique (°C)	Température de dissociation de l'oxygène (°C)
1	0,005	775	854
2	0,005	800	854
3	0,005	825	854
4	0,005	850	854
5	0,010	775	844
6	0,010	800	844
7	0,010	825	844
*8	0,010	850	844
9	0,018	775	828
10	0,018	800	828
11	0,018	825	828
*12	0,018	850	828
13	0,030	750	803
14	0,030	775	803
15	0,030	800	803
*16	0,030	825	803
17	0,050	700	763
18	0,050	725	763
19	0,050	750	763
*20	0,050	775	763
21	0,080	700	702
*22	0,080	725	702
*23	0,080	750	702
*24	0,100	700	661

On a mesuré par thermogravimétrie-analyse thermique différentielle la température de dissociation de l'oxygène de ces oxydes complexes et on a obtenu les résultats qui figurent dans le tableau 1. La température de dissociation de l'oxygène est la température à laquelle l'oxygène se dissocie de l'oxyde en provoquant une rapide diminution de la masse comme le montre la courbe de thermogravimétrie de la figure 1. Les astérisques qui figurent dans le tableau 1 désignent des échantillons qui ne sont pas conformes à la présente invention.

On a produit un générateur secondaire en utilisant comme matière active cathodique un oxyde complexe de lithium et de manganèse de type spinelle. Pour ce faire, on a malaxé une poudre de la matière active décrite ci-dessus avec du polytétrafluoroéthylène pour former une feuille que l'on a utilisée comme cathode en la faisant adhérer par pression à une toile métallique SUS.

Puis on a disposé l'un sur l'autre du lithium métallique en tant que cathode 3 et une anode 4 en les séparant par un séparateur 5 en polypropylène de manière que la toile métallique de la cathode 3 soit tournée vers l'extérieur. On a ensuite placé les électrodes assemblées dans un boîtier de cathode en plaçant la cathode 3 en bas après quoi on a imprégné le séparateur 5 d'une solution d'électrolyte obtenue en dissolvant du perchlorate de lithium dans une solution de carbonate de propylène et de 1,1-diméthoxyéthane. Puis on a fermé hermétiquement l'orifice du boîtier de cathode 1 avec une plaque d'anode 2 en acier inoxydable.

On a soumis le générateur secondaire au lithium ainsi obtenu à un test de charge et de décharge en appliquant une densité de courant de charge et de décharge de  $0,5 \text{ mA/cm}^2$ , une tension d'arrêt de charge de 4,2 V et une tension d'arrêt de décharge de 3,0 V pour former un cycle.

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 2 ci-dessous.

Tableau 2			
Echantillon n°	Capacité de charge et de décharge (mAh/g)		
	Initiale	Après 100 cycles	Après 500 cycles
1	135	131	124
2	135	133	128
3	134	132	128
4	130	128	123
5	132	129	126
6	133	131	127
7	131	129	123
*8	127	124	109
9	129	127	123
10	130	127	124
11	129	126	124
*12	126	123	111
13	124	122	118
14	126	124	121
15	126	123	117
*16	123	119	106
17	121	118	116
18	122	119	116
19	121	117	115
*20	120	117	107
21	115	113	111
*22	114	111	98
*23	114	110	93
*24	107	102	86

Comme le montrent les tableaux 1 et 2, la mise en oeuvre d'un traitement thermique (recuit) à une température  $T < 865 - 2027x$  après la synthèse de l'oxyde complexe de lithium et de manganèse de type spinelle de formule  $\text{Li}(\text{Mn}_{2-x}\text{Li}_x)\text{O}_4$  permet d'éviter le dégagement d'oxygène et de synthétiser un oxyde



complexe de lithium et de manganèse de type spinelle constituant une matière active ayant de bonnes caractéristiques de cycles.

Bien que la capacité de charge et de décharge ne s'écarte pas dans une large mesure de la valeur initiale après 100 cycles de charge et de décharge quand la température de traitement thermique est supérieure à la température de dissociation de l'oxygène, comme c'est le cas pour les échantillons n° 8, 12, 16, 20 et 22 à 24, la capacité de charge et de décharge des oxydes diminue beaucoup après 500 cycles de charge et de décharge par rapport à celle des oxydes soumis à un traitement thermique à une température inférieure à la température de dissociation de l'oxygène. Il est donc préférable que la température de traitement thermique ne dépasse pas la température de dissociation de l'oxygène.

On comprendra que la température de dissociation de l'oxygène est la température à laquelle l'oxygène commence à se dissocier, sans se dissocier totalement. De ce fait, il existe au-delà de la température de dissociation de l'oxygène une température marginale à laquelle il est possible de réaliser un traitement thermique dans le cadre de la présente invention. On a ainsi constaté qu'il est possible de réaliser le traitement thermique à une température supérieure d'au plus 5°C à la température de dissociation de l'oxygène.

Il est possible d'empêcher la dissociation de l'oxygène en réalisant le traitement thermique à une température inférieure à la température de dissociation de l'oxygène. Toutefois, quand la température du traitement thermique est trop basse, l'amélioration de la cristallinité, de la taille de particule et de l'aire spécifique est extrêmement lente. Il est donc préférable de réaliser le traitement thermique à une température d'environ 650°C ou plus, quel que soit le rapport de substitution  $x$ , et il est préférable encore de réaliser le traitement thermique à une température située entre la température de dissociation de l'oxygène et une température inférieure d'environ 50°C à la température de dissociation de l'oxygène. En d'autres termes, il est préférable encore de réaliser le traitement thermique à une température  $T$  définie par la relation  $835 - 2027x < T < 865 - 2027x$ , après la synthèse de l'oxyde complexe de lithium et de manganèse de type spinelle représenté par la formule générale  $\text{Li}(\text{Mn}_{2-x}\text{Li}_x)\text{O}_4$  où  $x$  est défini par la relation  $0 < x \leq 0,08$ .

Le rapport de substitution  $x$  du site de Mn par Li est limité au domaine  $0 < x \leq 0,05$  car les caractéristiques des cycles sont détériorées du fait de l'effet Yarn-Teller quand le site de Mn n'est pas du tout substitué par Li, tandis que la capacité initiale est abaissée quand le rapport de substitution  $x$  dépasse 0,05. Si on

limite encore le rapport de substitution  $x$  du site de Mn par Li au domaine  $0 < x \leq 0,02$ , on obtient une capacité de charge et de décharge supérieure comme le montrent les échantillons n° 1 à 7 et 9 à 11.

5 Ainsi, il est préférable que le rapport de substitution  $x$  du site de Mn par Li dans la formule générale  $\text{Li}(\text{Mn}_{2-x}\text{Li}_x)\text{O}_4$  soit situé dans le domaine de  $0 < x \leq 0,05$ , de préférence encore dans le domaine de  $0 < x \leq 0,02$ .

10 On est parvenu à la relation  $T < 865 - 2027x$  pour déterminer la température du traitement thermique de la manière suivante : on a calculé le coefficient 2027 pour le rapport de substitution  $x$  de Mn par Li d'après la pente de la courbe obtenue en représentant graphiquement la relation entre la température de dissociation de l'oxygène et le rapport de substitution  $x$ , comme le montre la figure 4, sur la base des températures de dissociation de l'oxygène ( $T_A - T_D$ ) de compositions respectives ( $C_A$  à  $C_D$ ) ayant un rapport de substitution  $x$  correspondant.

### REVENDICATIONS

1. Procédé de production d'un oxyde complexe de lithium et de manganèse de type spinelle caractérisé en ce qu'il comprend les étapes de synthèse d'un oxyde complexe de lithium et de manganèse de type spinelle représenté par la formule générale  $\text{Li}(\text{Mn}_{2-x}\text{Li}_x)\text{O}_4$  par pyrolyse à pulvérisation et de soumission de l'oxyde ainsi synthétisé à un traitement thermique à une température  $T^\circ\text{C}$  où  $T < 865 - 2027x$  et  $x$  est tel que  $0 < x \leq 0,08$ .
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que  $0 < x \leq 0,05$ .
3. Procédé selon la revendication 1 ou la revendication 2, caractérisé en ce que  $0 < x \leq 0,02$ .
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que  $835 - 2027x < T < 865 - 2027x$ .
5. Procédé de production d'un oxyde complexe de lithium et de manganèse de type spinelle caractérisé en ce qu'il comprend les étapes de synthèse d'un oxyde complexe de lithium et de manganèse de type spinelle représenté par la formule générale  $\text{Li}(\text{Mn}_{2-x}\text{Li}_x)\text{O}_4$  où  $x$  est tel que  $0 < x \leq 0,08$  par pyrolyse à pulvérisation, et de soumission de l'oxyde ainsi synthétisé à un traitement thermique à une température qui ne dépasse pas de plus de  $5^\circ\text{C}$  la température de dissociation de l'oxygène.
6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que la température du traitement thermique n'est pas inférieure de plus d'environ  $50^\circ\text{C}$  à la température de dissociation de l'oxygène.
7. Procédé selon la revendication 5 ou la revendication 6, caractérisé en ce que la température du traitement thermique ne dépasse pas la température de dissociation de l'oxygène.
8. Oxyde complexe de lithium et de manganèse de type spinelle caractérisé en ce qu'il est obtenu par le procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes.

1/2

FIG. 1

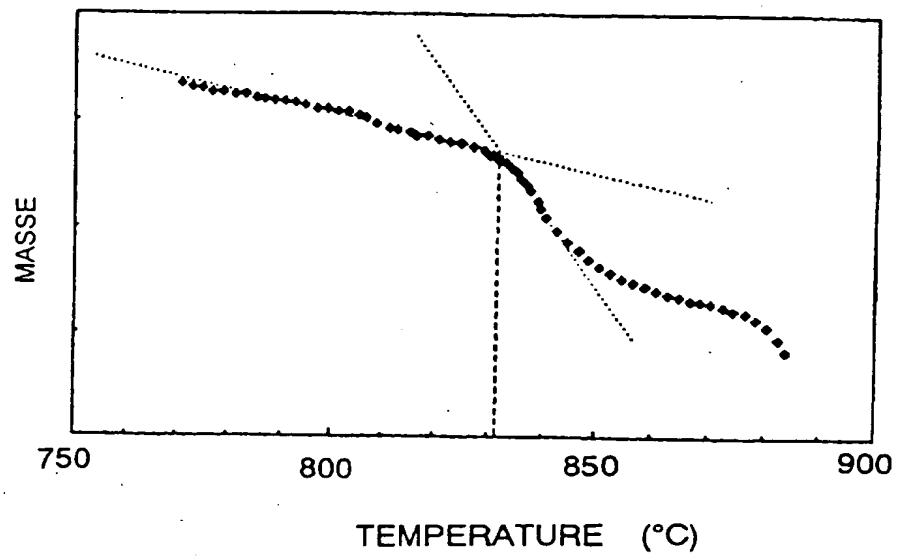
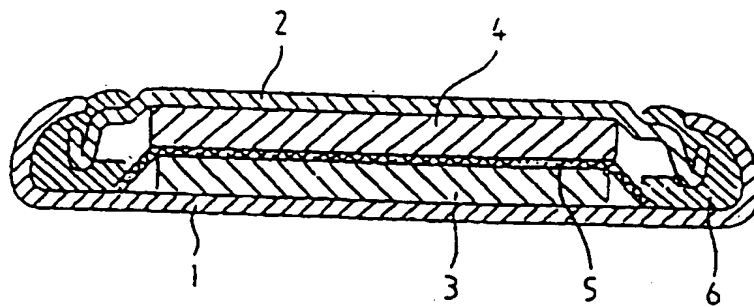


FIG. 2



2/2

FIG. 3

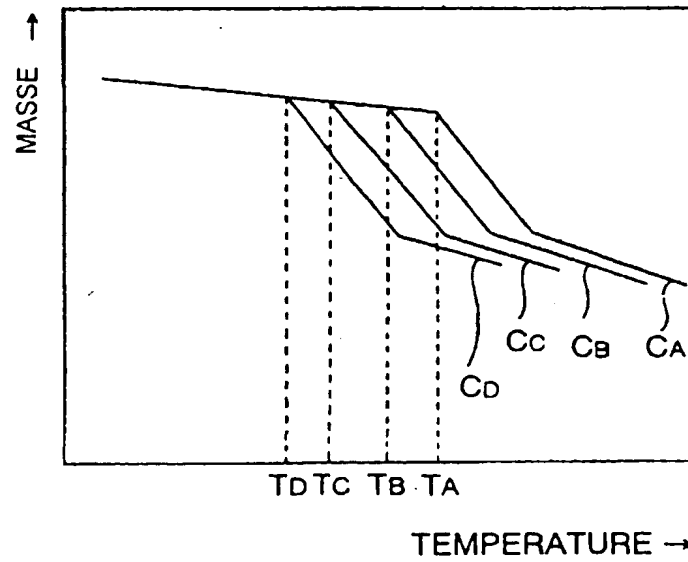
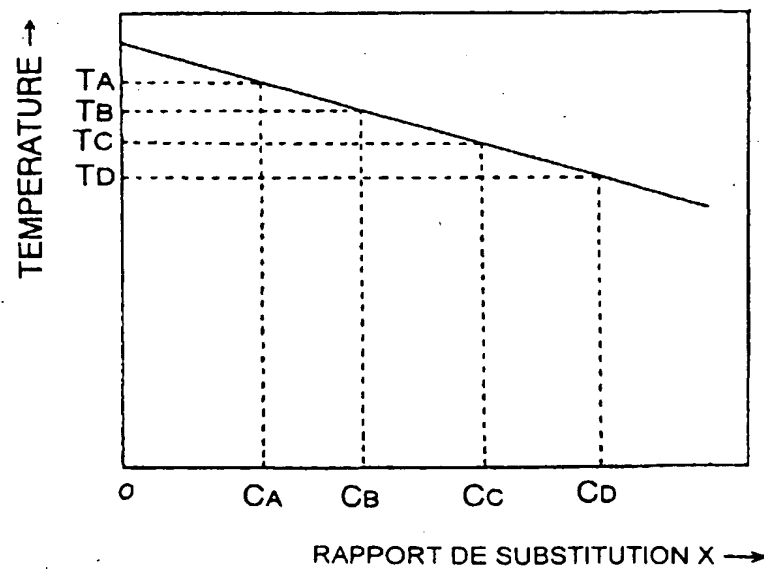


FIG. 4



AGE BLANK (USPTO)